

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 2001-005186

(43)Date of publication of application : 12.01.2001

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
C09D 5/00  
C09D 7/12  
H01L 21/027

(21)Application number : 11-175988

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 22.06.1999

(72)Inventor : IGUCHI ETSUKO  
WAKIYA KAZUMASA**(54) FINE PATTERN FORMING METHOD AND PHOTSENSITIVE SUBSTRATE USED FOR THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive substrate which is adjusted so as to obtain a product having uniform quality even if an unevenness is caused in the intrasurface reflectance of a substrate when a fine pattern is formed using the photosensitive substrate obtained by disposing a photoresist layer on the substrate by way of an organic antireflection layer.

**SOLUTION:** When a solution containing a highly light absorbing compound and a nitrogen-containing crosslinkable compound in an organic solvent is applied on a substrate and dried to dispose an organic antireflection layer and a photoresist layer is laminated on the antireflection layer and subjected to image forming exposure and development to form a fine pattern, the refractive index and absorbency coefficient of the organic antireflection layer are adjusted to 1.7-2.1 and >0.6 to 1.0, respectively, by selecting the kind and content of the highly light absorbing compound in the solution.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

05.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] On a substrate, the organic solvent solution containing a high extinction nature compound and a nitrogen-containing cross-linking compound is applied. In the approach of making a detailed pattern forming by carrying out the laminating of the photoresist layer on it, and subsequently performing image formation exposure and a development after drying and preparing an organic acid-resisting layer choosing the class of high extinction nature compound in said organic solvent solution, and its content -- the refractive index of an organic acid-resisting layer -- or more 1.7 2.1 or less range -- and the detailed pattern formation approach characterized by adjusting an absorbancy index to 1.0 or less range more greatly than 0.6.

[Claim 2] The detailed pattern formation approach according to claim 1 which is at least one sort as which the high extinction nature compound was chosen from the diphenylsulfone system compound and the anthracene system compound.

[Claim 3] the photoresist layer prepared on the substrate the organic acid-resisting layer containing a high extinction nature compound and a nitrogen-containing cross-linking compound, and on it -- a laminating -- carrying out -- becoming -- an organic acid-resisting layer -- the class of high extinction nature compound, and selection of a content -- a refractive index -- or more 1.7 2.1 or less range -- and the photosensitive base material characterized by adjusting the absorbancy index to 1.0 or less range more greatly than 0.6.

[Claim 4] The photosensitive base material according to claim 3 which is at least one sort as which the high extinction nature compound was chosen from the diphenylsulfone system compound and the anthracene system compound.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] If it says in more detail, even if the photosensitive base material used for the detailed pattern formation approach and it and the substrate with which thickness differs are used for this invention as a substrate of an acid-resisting layer, it relates to the detailed pattern formation approach using the photosensitive base material which gives the optical property stabilized as a whole, and its photosensitive base material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the effect of the standing wave by exposure actinic rays has been a serious failure with detailed-izing of IC, LSI, and a liquid crystal display component, and multilayering in the case of formation of the detailed pattern by the lithography technique. For this reason, an organic system antireflection film is made to intervene between a substrate and a photoresist layer, and although controlling the effect of a standing wave is performed, recently corresponding to thin-film-izing of a photoresist layer, the demand to thin-film-izing of an antireflection film has been increasing. Although the approach (JP,11-8248,A) of making the antireflection film which makes an amorphous carbon coat a subject by vacuum evaporation forming in a substrate front face as the formation approach of an antireflection film, and the method (JP,8-37140,A) of irradiating ultraviolet rays and adjusting the optical property of an antireflection film, in case an organic system antireflection film is formed are learned until now, it is difficult to perform thin film-ization of an antireflection film by which the current demand is carried out by these approaches, and to perform perfect control of a standing wave moreover.

[0003] On the other hand, when two or more ingredient layers from which an optical constant differs live together in the same substrate on the occasion of manufacture of the semiconductor device using excimer laser lithography, in order to obtain good resolution on which ingredient layer, adjusting the optical constant and thickness of a SiOxNy system inorganic antireflection film, and optimizing optical conditions is also known (JP,8-17711,A). However, it is inapplicable as it is to the photoresist film which carried out the laminating of this approach through the organic system antireflection film.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In case a detailed pattern is formed using the photosensitive base material which prepared the photoresist layer through the organic acid-resisting layer on the substrate, this invention is made for the purpose of offering the photosensitive base material adjusted so that the product fixed [ quality's ] might be obtained, even if it produces variation in the reflection factor within the field of a substrate.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated research variously about the photosensitive base material for this invention persons manufacturing a detailed pattern by the photolithography method, In case a photoresist layer is prepared through an organic acid-resisting layer on a substrate, while forming an organic acid-resisting layer using the organic solvent solution containing a high extinction nature compound and a nitrogen-containing cross-linking compound Even if the refractive index on the field of a substrate changed by choosing the class and content of the above-mentioned extinction nature compound, and adjusting the refractive index and absorbancy index of an organic acid-resisting layer to the specific range, based on a header and this knowledge, it came to make this invention for the small detailed pattern of quality change being obtained.

[0006] Namely, this invention applies the organic solvent solution containing a high extinction nature compound and a nitrogen-containing cross-linking compound on a substrate. In the approach of making a

detailed pattern forming by carrying out the laminating of the photoresist layer on it, and subsequently performing image formation exposure and a development after drying and preparing an organic acid-resisting layer. The refractive index of an organic acid-resisting layer by choosing the class of high extinction nature compound in said organic solvent solution, and its content in or more 1.7 2.1 or less range. And the detailed pattern formation approach characterized by adjusting an absorbancy index to 1.0 or less range more greatly than 0.6, And it comes to carry out the laminating of the photoresist layer prepared on the photosensitive base material used for this approach, i.e., a substrate, the organic acid-resisting layer containing a high extinction nature compound and a nitrogen-containing cross-linking compound, and on it, an organic acid-resisting layer -- the class of high extinction nature compound, and selection of a content -- a refractive index -- or more 1.7 2.1 or less range -- and the photosensitive base material characterized by adjusting the absorbancy index to 1.0 or less range more greatly than 0.6 is offered.

[0007]

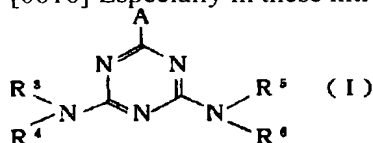
[Embodiment of the Invention] As the substrate in this invention, and a photoresist, although generally used as an object for detailed pattern formation until now, it can be used from inside, being able to choose it as an arbitration. That is, silicon can be used as a substrate, a negative mold and a positive type are not asked as a photoresist, but any resists can be used if negatives can be developed using an alkali water solution. The positive resist which contains a naphthoquinonediazide compound and novolak resin as an example of such a resist, The positive resist containing the compound which generates an acid by exposure, the compound with which it decomposes an acid and the solubility over an alkali water solution increases, and alkali fusibility resin, Although there are a positive resist containing the alkali fusibility resin which has the radical on which the compound and acid which generate an acid by exposure decompose into, and the solubility over an alkali water solution increases, negative resist containing the compound which generates an acid by exposure, a cross linking agent, and alkali fusibility resin, etc. It is not necessarily limited to these.

[0008] In this invention approach, it is necessary to form the acid-resisting layer prepared between a substrate and a photoresist layer using the organic solvent solution containing a high extinction nature compound and a nitrogen-containing cross-linking compound. Any, such as a benzophenone system compound generally used as an ultraviolet ray absorbent, a diphenylsulfone system compound, a diphenyl sulfoxide system compound, and an anthracene system compound, are sufficient as the high extinction nature compound used here. As an example of such a high extinction nature compound, a 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, A 2-hydroxy-4'-dimethylamino benzophenone, 2, a 4-dihydroxy-4'-dimethylamino benzophenone, A 2, 4-dihydroxy-4'-diethylamino benzophenone, 4, and 4'-screw (diethylamino) benzophenone, Benzophenone system compounds, such as a 4 and 4'-screw (dimethylamino) benzophenone, A screw (2, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (3, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (3, 5-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (3, 6-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, a screw (3-hydroxyphenyl) sulfone, Diphenylsulfone system compounds, such as a screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) sulfone, A screw (2, 3-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (5-chloro-2, 3-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 4-dihydroxy-6-methylphenyl) sulfoxide, A screw (5-chloro-2, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 5-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (3, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (3, 5-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 3, 4-trihydroxy-6-methylphenyl) sulfoxide, A screw (5-chloro - 2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfoxide, Diphenyl sulfoxide system compounds, such as a screw (2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfoxide and a screw (5-chloro - 2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfoxide, A 1-hydroxy anthracene, a 9-hydroxy anthracene, 1, 2-dihydroxy anthracene, 1, 5-dihydroxy anthracene, 9, 10-dihydroxy anthracene, 1, 2, 3-trihydroxy anthracene, 1, 2 and 3, a 4-tetra-hydroxy anthracene, 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexa hydroxy anthracene, 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7, 8-OKUTA hydroxy anthracene, 1-hydroxymethyl anthracene, 9-hydroxymethyl anthracene, Anthracene system compounds, such as 9-hydroxyethyl anthracene, a 9-hydroxy hexyl anthracene, a 9-hydroxy octyl anthracene, 9, 10-dihydroxy methyl anthracene, and 9-anthracene carboxylic acid, can be mentioned. Especially desirable things are a diphenylsulfone system compound and an anthracene system compound in these. These high extinction nature compounds may be used independently, and may be used combining two or more sorts.

[0009] Moreover, the nitrogen-containing compound which has at least two amino groups permuted by the thing which has the functional group which can form bridge formation between selves or the high extinction nature compound used together with heating as a nitrogen-containing cross-linking compound, for example, a hydroxyalkyl radical, the alkoxyalkyl group, or its both can be mentioned. As an example of such a compound, the hydrogen atom of the amino group can mention the melamine permuted by the methylol radical, the alkoxy methyl group, or its both, a urea, guanamine, benzoguanamine, glycoluril, a succinyl

amide, an ethylene urea, etc. These nitrogen-containing compounds can be easily manufactured making a melamine, a urea, guanamine, benzoguanamine, glycoluril, a succinyl amide, an ethylene urea, etc. react with formalin in ebullition underwater, and methylol-izing them, or by making lower alcohol still like a methanol, ethanol, n-propanol, and isopropanol react to this, and alkoxy-izing.

[0010] Especially in these nitrogen-containing compounds, it is a general formula [\*\* 1].



(Although A in a formula shows a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkyl radical, an aryl group, or one R2 -NR(s), it is whether R1, R2, R3, R4, R5, and R6 are mutually the same and a different thing and a hydrogen atom, a methylol radical, or an alkoxy methyl group is shown, respectively) at least two in 4-6six which exist in a molecule, R1, R2, R3, R4, R5, and R6, -- a methylol radical or an alkoxy methyl group -- it is -- since crosslinking reaction nature has the good compound expressed, it is advantageous. The melamine derivative in the compound expressed with this general formula Per melamine ring, What \*\*\*\*\* a methylol radical or six alkoxy an average of three or more piece methyl groups is desirable. As such a melamine derivative MW series, such as MW-22 marketed from Sanwa Chemical, and MW-24X, SM series, such as MX series, such as MS series, such as MS-11 and MS-21, MX-035, and MX-750, and SM-651, and SM-652, and the Cymel series further marketed from Mitsui Cyanamid are used suitably. Moreover, as a guanamine derivative, BX series, such as SB series, such as SB-201 marketed from Sanwa Chemical and SB-203, BX-55H, and BX-37, and BL-60, the Cymel series further marketed from Mitsui Cyanamid, and my coat series are used suitably. Moreover, these compounds may be used as a dimer or a trimer. In this invention, said nitrogen-containing cross-linking compound may be used independently, and you may use combining two or more sorts.

[0011] The organic acid-resisting layer in this invention approach can also be made to contain binder resin according to a request. As such binder resin, although there are a polyamide acid, polysulfone, a halogenation polymer, polyacetal, an acetal copolymer, alpha-permutation vinyl polymerization object, a polyamine acid, a polybutene sulfonic acid, acrylic resin, etc., for example, the acrylic resin which has especially at least one acrylate unit is desirable. The polymer obtained as this acrylic resin by carrying out the polymerization of alkyl acrylate, such as glycidyl acrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, and propylacrylate, 4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl acrylate, the corresponding methacrylate, etc., for example is desirable. As such a polymer, a copolymer and a corresponding methacrylate polymer, or a copolymer of poly glycidyl acrylate, polymethyl acrylate, polyethylacrylate, Pori [4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl acrylate], glycidyl acrylate, and methyl acrylate etc. can be mentioned, for example. In addition, it is especially advantageous at the point of being hard to generate an INTAMIKISHINGU layer in these between the weight ratio 2:8 of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate thru/or 8:2, and the copolymer of 3:7 thru/or 7:3 and the resist film which Pori [4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl methacrylate] forms on an acid-resisting layer.

[0012] Organic acids, such as SAX (a trade name, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make) marketed as a copolymer of the well-known additive which has the compatibility other than the above-mentioned high extinction nature compound and the above-mentioned nitrogen-containing cross-linking compound, or binder resin in the acid-resisting stratification ingredient used by this invention if needed, for example, an acetic acid, oxalic acid, a maleic acid, ortho hydroxybenzoic acid, 3, 5-dinitro benzoic acid, 2, 6-dihydroxybenzoic acid, ortho hydroxybenzoic acid, and para xylene, can be added.

[0013] An acid-resisting layer can dissolve binder resin and the various additives which are used according to the high extinction nature compound, nitrogen-containing cross-linking compound, and request which were described above, for example in an organic solvent, can prepare a solution, and can be made to form it by applied and drying on a substrate. As a solvent in this case, for example An acetone, a methyl ethyl ketone, cyclopentanone, Ketones, such as a cyclohexanone, methyl isoamyl ketone, 2-heptanone, 1 and 1, and a 1-trimethyl acetone Ethylene glycol and ethylene glycol mono-acetate, diethylene-glycol, or diethylene-glycol mono-acetate, Propylene glycol and propylene glycol mono-acetate or these monomethyl ether, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ester, such as cyclic ether like dioxane, and ethyl lactate, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, is used. These may be used independently, and may mix and use two

or more sorts.

[0014] Moreover, in this solution for acid-resisting stratification, a surfactant can also be added by request for improvement in spreading nature, or striae SHON prevention. As such a surfactant, fluorochemical surfactants, such as Sir chlorofluorocarbon SC-103, SR-100 (Asahi Glass Co., Ltd. make), EF-351 (northeast fertilizer company make), Fluorad FC-431, Fluorad FC-135, Fluorad FC-98, Fluorad FC-430, and Fluorad FC-176 (Sumitomo 3 M company make), can be mentioned, for example. It is desirable to choose less than 5000 ppm in less than 2000 ppm preferably to the solid content of the solution for acid-resisting stratification as an addition in this case.

[0015] Although the operating rate of the high extinction nature compound and nitrogen-containing cross-linking compound in the solution for acid-resisting stratification used by this invention approach changes with the class of the refractive index on the field of a substrate, or other additives, and a content, it is usually chosen in the range of per high extinction nature compound 100 weight section, the nitrogen-containing cross-linking compound 10 - the 300 weight sections, especially the 20 - 200 weight section. The inorganic acid or organic acid which has sulfur content acid residue further can be blended with this solution for acid-resisting stratification. As an inorganic acid with the sulfur content acid residue in this, although a sulfuric acid, a sulfurous acid, a thiosulfuric acid, etc. are mentioned, especially a sulfuric acid is desirable. On the other hand, as an organic acid with sulfur content acid residue, although an organic sulfonic acid, an organic sulfate, an organic sulfite, etc. are mentioned, it is an organic sulfonic acid, for example, general formula R7-X, especially. (II)

The compound expressed with (the hydrocarbon group and X which it has or R7 in a formula does not have a substituent are a sulfonic group) is desirable.

[0016] In the above-mentioned general formula (II), as a hydrocarbon group of R7, the thing of carbon numbers 1-20 may be desirable, the thing or the thing of partial saturation of saturation is sufficient as this hydrocarbon group, and it may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. Moreover, as a substituent, halogen atoms, such as a fluorine atom, a sulfonic group, a carboxyl group, a hydroxyl group, the amino group, a cyano group, etc. are mentioned, for example, and these one substituent may be introduced and may be introduced. [ two or more ]

[0017] Although an aromatic hydrocarbon radical, for example, a phenyl group, a naphthyl group, an anthryl radical, etc. are sufficient as the hydrocarbon group of R7, its phenyl group is desirable especially in these. Moreover, one or more alkyl groups of carbon numbers 1-20 may be combined with the ring of these aromatic hydrocarbon radicals. The thing or the thing of partial saturation of saturation is sufficient as the hydrocarbon group of the above-mentioned carbon numbers 1-20, and they may be the shape of a straight chain, a letter of branching, and annular any. in addition, one or more substituents, such as halogen atoms, such as a fluorine atom, a sulfonic group, a carboxyl group, a hydroxyl group, an amino group, and a cyano group, come out, and this ring may be permuted. Especially as such an organic sulfonic acid, a nonafluorobutane sulfonic acid, methansulfonic acid, dodecylbenzenesulfonic acid, or those mixture are suitable from the point of the configuration improvement effect of the resist pattern lower part.

[0018] An above-mentioned inorganic acid and an above-mentioned organic acid may be used independently, and may be used combining two or more sorts. although the loadings change with classes of acid to be used -- said cross linking agent 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.1 - 10 weight section -- it is preferably chosen in the range of 1 - 8 weight section.

[0019] For example, idiomatic spreading means, such as a spinner, are used, the aforementioned acid-resisting stratification ingredient is applied, it is made to dry and an acid-resisting layer is made to form on a substrate like a silicon wafer in this invention approach by subsequently heating at the temperature of the range of 150-300 degrees C.

[0020] Next, when using a chemistry magnification mold photoresist as a photoresist layer by which a laminating is carried out through the acid-resisting layer formed by doing in this way, it is desirable to use the thing containing at least one sort chosen from the resin which protected a part of (A) phenolic hydroxyl group content alkali fusibility resin and its hydroxyl group by the inactive substituent to the acid, and was made into alkali insolubility, the (B) acid generator, and (C) cross-linking compound.

[0021] As phenolic hydroxyl group content alkali fusibility resin of the aforementioned (A) component, various novolak resin, polyhydroxy styrene resin, etc. can be mentioned, for example. As this novolak resin, condensation of phenol system compounds, such as a phenol, m-cresol, p-cresol, o-cresol, 2, 3-xyleneol, 2, 5-xyleneol, 3,5-xyleneol, 3, 4-xyleneol, 2 and 3, a 5-trimethyl phenol, 2 and 3, and 5-triethyl phenol, and the aldehydes, such as formaldehyde, a paraformaldehyde, and a trioxane, is carried out with a conventional method, for example to the bottom of existence of an acid catalyst, and it is obtained. While this novolak

resin has the desirable thing of weight average molecular weight 2000-30000 and a remaining rate of membrane falls [ this weight average molecular weight ] less than by 2000, a resist pattern configuration worsens, and if 30000 is exceeded, definition will deteriorate.

[0022] On the other hand, polyhydroxy styrene resin is the copolymer of the homopolymer of hydroxystyrene, or hydroxystyrene and other styrene monomers, the copolymer of hydroxystyrene, and an acrylic acid, methacrylic acids and those derivatives, etc. Here, as other styrene monomers, styrene, p-methyl styrene, alpha methyl styrene, o-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-chloro styrene, such mixture, etc. are mentioned, for example. Moreover, as a derivative of an acrylic acid or a methacrylic acid, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, an acrylic-acid amide, acrylonitrile, the methacrylic-acid derivatives corresponding to these, such mixture, etc. can be mentioned, for example. While this polyhydroxy styrene resin has the desirable thing of weight average molecular weight 1000-30000 and a remaining rate of membrane falls [ weight average molecular weight ] less than by 1000, if a resist pattern configuration worsens and exceeds 30000, definition will deteriorate.

[0023] Moreover, the resin which protected some hydroxyl groups of the novolak resin described above, for example or polyhydroxy styrene resin by the inactive substituent to the acid as resin which protected some hydroxyl groups by the inactive substituent to the acid, and was made into alkali insolubility can be mentioned.

[0024] To this acid, an inactive substituent is a substituent which does not change with acids, and the naphthalene carbonyl group which is not permuted [ the benzene carbonyl group which is not permuted / the naphthalene sulfonyl group which is not permuted / the benzenesulphonyl radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or ] is mentioned as such a substituent, for example. As an example of the benzenesulphonyl radical which is not permuted [ a permutation or ] A benzenesulphonyl radical, a chlorobenzene sulfonyl group, a methylbenzene sulfonyl group, An ethylbenzene sulfonyl group, a propyl benzene sulfonyl group, a methoxybenzene sulfonyl group, There are an ethoxy benzenesulphonyl radical, a propoxy benzenesulphonyl radical, an acetamino benzenesulphonyl radical, etc. as an example of the naphthalene sulfonyl group which is not permuted [ a permutation or ] A naphthalene sulfonyl group, a chloronaphthalene sulfonyl group, a methyl naphthalene sulfonyl group, There are an ethyl naphthalene sulfonyl group, a propyl naphthalene sulfonyl group, a methoxy naphthalene sulfonyl group, an ethoxy naphthalene sulfonyl group, a propoxy naphthalene sulfonyl group, an acetamino naphthalene sulfonyl group, etc. Moreover, as an example of the naphthalene carbonyl group which is not permuted [ the benzene carbonyl group which is not permuted / a permutation or / and a permutation, or ], there are some which transposed the sulfonyl group in said substituent to the carbonyl group.

[0025] The substitutional rate according to an inactive substituent to these acids has the 0.01-1-mol range of % especially, and the desirable 0.08-0.15-mol range of % to the hydroxyl group of alkali fusibility resin.

[0026] In the phenolic hydroxyl group content alkali fusibility resin of the aforementioned (A) component, the copolymer of polyhydroxy styrene resin especially polyhydroxy styrene and p-hydroxystyrene, and styrene is desirable. Moreover, since what permuted some hydroxyl groups of polyhydroxy styrene by the acetamino benzenesulphonyl radical is excellent in sensibility and definition as resin which protected some hydroxyl groups by the inactive substituent to the acid, and was made into alkali insolubility, it is advantageous. These resinous principles may be used independently and may be used combining two or more sorts. Moreover, it can choose and use for arbitration out of the compound which generates an acid as an acid generator of the (B) component by the exposure of the actinic rays commonly used by the chemistry magnification mold resist constituent.

[0027] On the other hand, as a cross-linking compound of the (C) component, although commonly used by the negative resist of a chemistry magnification mold as a cross-linking compound conventionally, it can be chosen out of inside as arbitration. As such a cross-linking compound, the amino resin which has hydroxyl or an alkoxyl group, for example, melamine resin, a urea-resin, guanamine resin, glycoluril-formaldehyde resins, succinyl amide-formaldehyde resins, ethylene urea-formaldehyde resins, etc. can be mentioned. Although these are easily obtained from a melamine, a urea, guanamine, glycoluril, a succinyl amide, an ethylene urea, etc. by making these react with formalin by ebullition underwater, making lower alcohol react to methylol-izing or this further, and alkoxyl-izing, they can obtain NIKARAKKU Mx-750, NIKARAKKU Mx-290, NIKARAKKU Mx-30 (all are made in Sanwa Chemical), etc. as a commercial item.

[0028] Moreover, the phenolic compound containing hydroxyl or alkoxyl groups, such as benzenoid [ which has alkoxyl groups, such as 1, 3, 5-tris (methoxy methoxy) benzene, 1 and 2 4-tris (isopropoxy methoxy) benzene, 1, and 4-screw (sec-butoxy methoxy) benzene, ], 2, 6-dihydroxy methyl-p-cresol, 2, and 6-

dihydroxy methyl-p-tert-butylphenol, etc. can be used. These cross-linking compounds may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0029] As for the resin of the (A) component, and the cross-linking compound of the (C) component, about the blending ratio of coal of each component in a negative-resist layer, it is desirable to blend at the weight ratio 100:3 thru/or a rate of 100:70. If there is a possibility that sensibility may become inadequate when there are few amounts of a cross-linking compound than this range, and it increases more than this range, in a uniform resist layer's being hard to be formed, development nature also falls, and a good resist pattern becomes is hard to be obtained. Especially the desirable blending ratio of coal of the (A) component and the (C) component is chosen from fields, such as formation of sensibility and a uniform resist layer, and development nature, the weight ratio 100:5 thru/or in 100:50.

[0030] Moreover, as for the acid generator of the (B) component, it is desirable to blend at 0.1 - 30% of the weight of a rate to the sum total weight of the aforementioned (A) component and the (C) component. (B) If the amount of a component deviates from this range, in an image's being hard to be formed, development nature also falls, and a good resist pattern becomes is hard to be obtained. Especially the desirable loadings of this (B) component are chosen from fields, such as image formation nature and development nature, in 1 - 20% of the weight of the range to the sum total weight of the (A) component and the (C) component.

[0031] In this invention approach, in order to carry out the laminating of the photoresist layer on a predetermined acid-resisting layer, it is desirable to dissolve the aforementioned (A) component, the (B) component, and the (C) component in a solvent, to prepare the solution for negative-resist stratification, to use idiomatic spreading means, such as a spinner and a doctor knife, to apply this on an acid-resisting layer, and to make it form by drying. As a solvent used for preparation of said solution for negative-resist stratification For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, cyclopentanone, a cyclohexanone, Ketones, such as methyl isoamyl ketone, 2-heptanone, 1 and 1, and a 1-trimethyl acetone Ethylene glycol and ethylene glycol mono-acetate, diethylene-glycol, or diethylene-glycol mono-acetate, Propylene glycol and propylene glycol mono-acetate or these monomethyl ether, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ester, such as cyclic ether like dioxane, and ethyl lactate, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, can be mentioned. These may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0032] Moreover, this solution for negative-resist stratification can be made to carry out addition content of what is used [ surfactant / the additional resin for improving the engine performance of the additive which has a miscibility by request further, for example, a resist layer, the plasticizer, the stabilizer, the coloring agent ] commonly.

[0033] In this invention approach, it is required to adjust the class and content of a high extinction nature compound so that the refractive index of the organic acid-resisting layer of the photosensitive base material obtained by doing in this way may become [ an absorbancy index ] larger than 0.6 within the limits of 1.0 or less within the limits of 2.1 or less [ 1.7 or more ] again. In this case, when using a high extinction nature compound with a low refractive index generally, it is necessary to use what has a low weight average degree of polymerization as a nitrogen-containing cross-linking compound. Moreover, when using a high extinction nature compound with a high refractive index, especially the weight average degree of polymerization of a nitrogen-containing cross-linking compound is not limited.

[0034] Usually, although the absorbancy index of a photosensitive base material is influenced also with the thickness of a substrate, even if the thickness of a substrate changes the refractive index of an organic acid-resisting layer within the limits of 2.1 or less [ 1.7 or more ], it shows the almost same inclination. For example, when making a detailed pattern form using a lithography technique on the occasion of manufacture of a semiconductor device or a liquid crystal display component generally, as a substrate of an acid-resisting layer, as shown in drawing 1, SiO two-layer is formed with a CVD method on the base material which supported the metal wiring layer, and the substrate which carried out flattening of the front face by the CMP method is used. By the way, it is desirable to make  $\Delta R$  as small as possible with the SiO two-layer thickness vapor-deposited in this case, in order to control the variation in a pattern dimension, since fluctuation is so small that this  $\Delta R$  is small when the difference of the maximum ( $R_{max}$ ) of this reflection factor and the minimum value ( $R_{min}$ ) is set to  $\Delta R$  although the reflection factor of that front face is changed. In addition, fluctuation of the reflection factor on the above-mentioned front face of a base is produced also by difference of the class of the metal formed, an oxide film, or semi-conductor film. And in this invention, when the same base as drawing 1 is used, for example and the refractive index of an organic acid-resisting layer is within the limits of 2.1 or less [ 1.7 or more ],  $\Delta R$  can be controlled to 4%



or less by making an absorbancy index or less into 1.0 more greatly than 0.6.

[0035]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

[0036] The relation between the thickness (nm) of a substrate and the reflection factor on the field (%) was investigated about the base material which prepared on it an absorbancy index which the refractive index (n) of thickness is as fixed as 1.8 at 80nm, and is different (k), 0.4 [ i.e., ], 0.5, 0.6, and five kinds of organic acid-resisting layers with 0.7 and 0.8 using SiO<sub>2</sub> of various thickness as example of reference 1 substrate. It is shown in drawing 2 R> 2 by making the result into a graph. If the thickness and the refractive index (n) of an organic acid-resisting layer are fixed in the base material which prepared the organic acid-resisting layer on the substrate, even if absorbancy indexes (k) differ, the relative relation between substrate thickness and the reflection factor on that field will not change, so that clearly from this drawing.

[0037] Except that [ all ] a refractive index (n) uses the thing of 2.0 instead of the organic acid-resisting layer in the example 1 of example of reference 2 reference, like the example 1 of reference, the relation between the thickness (nm) of a substrate and the reflection factor on the field (%) is investigated, and it is shown in drawing 3 by making the result into a graph. The relative relation between the substrate thickness about the absorbancy index (k) from which the refractive index of an organic acid-resisting layer differs also in the thing of 2.0, and the reflection factor on that field does not change so that clearly from this drawing.

[0038] Example 1 nitrogen-containing cross-linking compound SB-201 (made in [ Sanwa Chemical ], weight average degree of polymerization 1.28) 10g and 10g of high extinction nature compound anthracene carboxylic acids and fluorochemical surfactant Fluorad FC-430 (Sumitomo 3 M company make) 0.01g were dissolved into propylene glycol monomethyl ether, and the solution of 5 % of the weight of solid content concentration was prepared. The acid-resisting layer with a thickness of 80nm was made to form by used and applying a spinner (3000rpm) on SiO<sub>2</sub> substrate with thickness which is different in this thing, and heating for 90 seconds at 180 degrees C. The refractive index of this organic acid-resisting layer was 1.8, and the absorbancy index was 0.7. The thickness of SiO<sub>2</sub> of this thing (nm) and relation with a reflection factor (%) were investigated, and it was shown in drawing 4 A as a graph. next, this base material -- receiving -- chemistry magnification mold positive type photoresist DP- 308 [the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make] was applied, heat-treatment was performed for 90 seconds at 90 degrees C, and after forming the photoresist layer and exposing using contraction projection aligner NIKON NSR-2005EX8A (NIKON CORP. make) through a mask pattern, in 110 degrees C, heat-treatment was performed for 90 seconds on the hot plate. Subsequently, the development was carried out with the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, and the photoresist pattern of 0.18-micrometer Rhine and a tooth space was obtained by washing with pure water. When the obtained photoresist pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), the pattern dimension was a 0.18-micrometer uniform pattern. Moreover, the configuration of a pattern side face was also good.

[0039] The organic acid-resisting layer was made to form on this substrate like an example 1 instead of SiO<sub>2</sub> as example 2 substrate except having used Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. The refractive index of this organic acid-resisting layer was 1.8, and the absorbancy index was 0.7. The thickness (nm) of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> of this thing and relation with a reflection factor (%) were investigated, and it was shown in drawing 4 B as a graph. Next, the photoresist pattern of 0.18-micrometer Rhine and a tooth space was obtained by the same actuation as an example 1. Like [ the obtained photoresist pattern ] the example 1, the pattern dimension was uniform and the configuration of a pattern side face was also good.

[0040] Example of comparison 1 nitrogen-containing cross-linking compound Cymel 1125-80 (Mitsui Cyanamid make, weight average degree of polymerization 3.00) 10g, high extinction nature compound 4 and 4'-dihydroxy phenyl sulfone 10g, and fluorochemical surfactant Fluorad FC-430 (Sumitomo 3 M company make) 0.01g were dissolved into propylene glycol monomethyl ether, and the solution of 4 % of the weight of solid content concentration was prepared. The organic acid-resisting layer with a thickness of 80nm was made to form by used and applying a spinner (3000rpm) on SiO<sub>2</sub> substrate with thickness which is different in this thing, and heating for 90 seconds at 180 degrees C. The refractive index of this organic acid-resisting layer was 1.8, and the absorbancy index was 0.4. The thickness of SiO<sub>2</sub> of this thing (nm) and relation with a reflection factor (%) were investigated, and it was shown in drawing 4 C as a graph. thus, the obtained base material -- receiving -- chemistry magnification mold positive type photoresist DP- 308 [the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make] was applied, heat-treatment was performed for 90 seconds at 90 degrees C, and the photoresist layer was formed. Next, after exposing through a mask pattern using contraction projection aligner NIKON NSR-2005EX8A (NIKON CORP. make) in this photoresist layer, heat-treatment was performed for 90 seconds at 110 degrees C on the hot plate. Subsequently, the

development was carried out with the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, and the photoresist pattern of 0.18-micrometer Rhine and a tooth space was obtained by washing with pure water. Variation was seen by the pattern dimension when the obtained photoresist pattern was observed by SEM (scanning electron microscope). Moreover, distortion was accepted also for the configuration of a pattern side face under the effect of a standing wave.

[0041] The organic acid-resisting layer with a thickness of 80nm was made to form on SiO<sub>2</sub> substrate like the example 1 of a comparison instead of a 4 and 4'-dihydroxy phenyl sulfone as an example of comparison 2 quantity extinction nature compound except having used the anthracene carboxylic acid of tales doses. The refractive index of this thing was 1.45 and the absorbancy index was 0.7. The thickness (nm) of SiO<sub>2</sub> substrate of this thing and relation with a reflection factor (%) were investigated, and it was shown in drawing 4 D as a graph. thus, the obtained base material -- receiving -- chemistry magnification mold positive type photoresist DP- 308 [the TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make] was applied, heat-treatment was performed for 90 seconds at 90 degrees C, and the photoresist layer was formed. Next, after exposing through a mask pattern using contraction projection aligner NIKON NSR-2005EX8A (NIKON CORP. make) in this photoresist layer, heat-treatment was performed for 90 seconds at 110 degrees C on the hot plate. Subsequently, the photoresist pattern of 0.18-micrometer Rhine and a tooth space was obtained by carrying out a development with a tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, and washing with pure water. Variation was seen by the pattern dimension when the obtained photoresist pattern was observed by SEM (scanning electron microscope). Moreover, distortion was accepted also for the configuration of a pattern side face under the effect of a standing wave.

[0042] Example of comparison 3 nitrogen-containing cross-linking compound SB201(made in [ Sanwa Chemical ], weight average degree of polymerization 1.28) 8g and 2g of high extinction nature compound anthracene carboxylic acids and fluorochemical surfactant Fluorad FC-430 (Sumitomo 3 M company make) 0.01g were dissolved into propylene glycol monomethyl ether, and the solution of 5 % of the weight of solid content concentration was prepared. The acid-resisting layer with a thickness of 80nm was made to form by used and applying a spinner (3000rpm) on SiO<sub>2</sub> substrate with thickness which is different in this thing, and heating for 90 seconds at 180 degrees C. The refractive index of this organic acid-resisting layer was 1.9, and the absorbancy index was 0.5. The thickness of SiO<sub>2</sub> of this thing (nm) and relation with a reflection factor (%) were investigated, and it was shown in drawing 4 E as a graph. Next, using the base material which carried out in this way and was obtained, the same actuation as an example 1 was performed, and the photoresist pattern of 0.18-micrometer Rhine and a tooth space was obtained. When the obtained photoresist pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), variation was accepted in the pattern dimension. Moreover, distortion was accepted under the effect of a standing wave also about the configuration of a pattern side face.

[0043] When the refractive index  $n$  of an organic acid-resisting layer is in or more 1.7 2.1 or less range and an absorbancy index  $k$  is in 1.0 or less range from drawing 4 more greatly than 0.6, difference  $\Delta R$  of the maximum ( $R_{max}$ ) of a reflection factor and the minimum value ( $R_{min}$ ) in a substrate front face is 4% or less, and it turns out that there is little fluctuation.

[0044]

[Effect of the Invention] According to this invention, even if the thickness of the substrate which constitutes the substrate of an organic acid-resisting layer differs through an organic acid-resisting layer in the photosensitive base material which prepared the photoresist layer, there is little fluctuation of the reflection factor on the field, and what gives the detailed pattern of the property which quality was fixed and was finally excellent is obtained.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

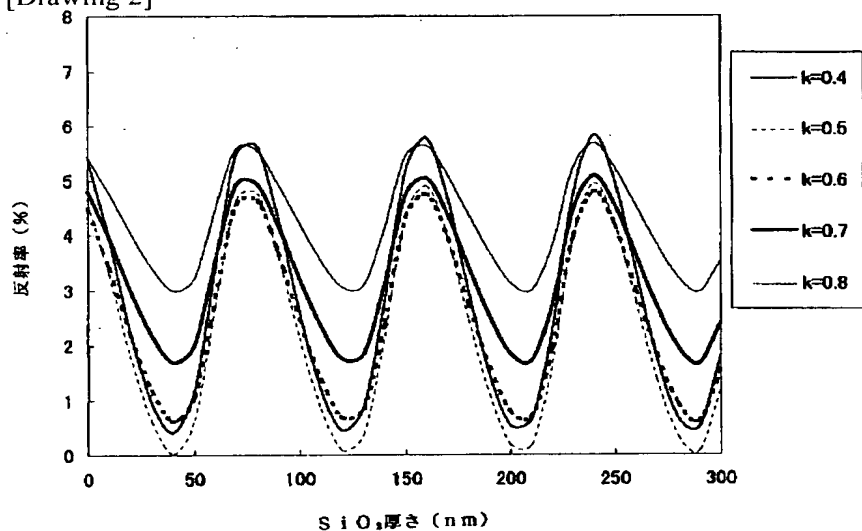
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

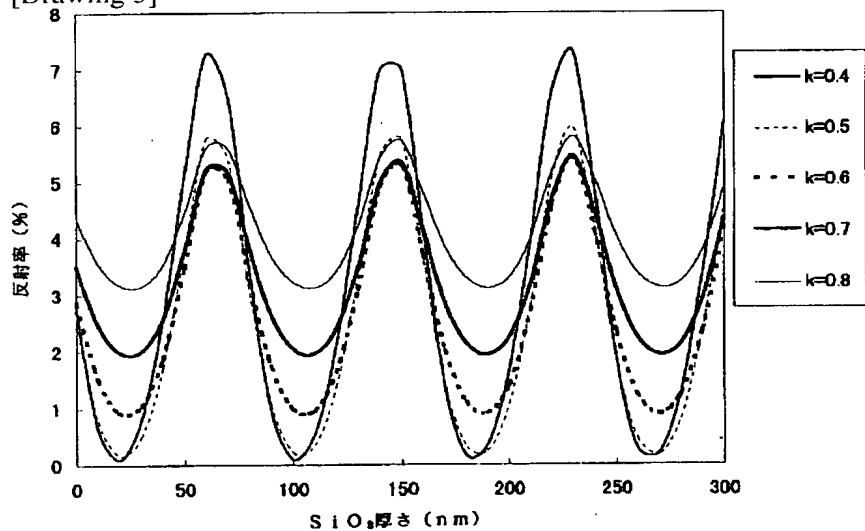
[Drawing 1]



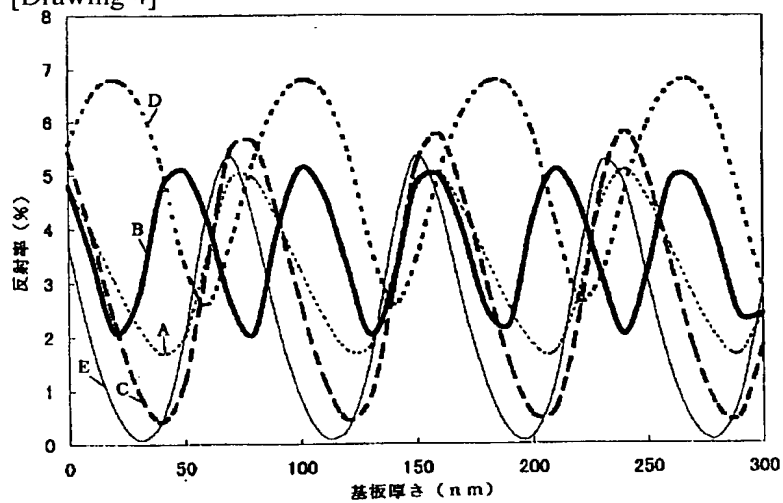
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CORRECTION OR AMENDMENT**


---

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law  
 [Section partition] The 2nd partition of the 6th section  
 [Publication date] March 12, Heisei 14 (2002. 3.12)

[Publication No.] JP,2001-5186,A (P2001-5186A)  
 [Date of Publication] January 12, Heisei 13 (2001. 1.12)  
 [Annual volume number] Open patent official report 13-52  
 [Application number] Japanese Patent Application No. 11-175988  
 [The 7th edition of International Patent Classification]

G03F 7/11 503  
 C09D 5/00  
 7/12  
 H01L 21/027

[FI]

G03F 7/11 503  
 C09D 5/00 M  
 7/12 Z  
 H01L 21/30 574

[Procedure revision]  
 [Filing Date] October 5, Heisei 13 (2001. 10.5)  
 [Procedure amendment 1]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0042  
 [Method of Amendment] Modification  
 [Proposed Amendment]  
 [0042] The example 3 of a comparison

Nitrogen-containing cross-linking compound SB-201(made in [ Sanwa Chemical ], weight average degree of polymerization 1.28) 8g and 2g of high extinction nature compound anthracene carboxylic acids and fluorochemical surfactant Fluorad FC-430 (Sumitomo 3 M company make) 0.01g were dissolved into propylene glycol monomethyl ether, and the solution of 5 % of the weight of solid content concentration was prepared. The acid-resisting layer with a thickness of 80nm was made to form by used and applying a spinner (3000rpm) on SiO<sub>2</sub> substrate with thickness which is different in this thing, and heating for 90 seconds at 180 degrees C. The refractive index of this organic acid-resisting layer was 1.9, and the absorbancy index was 0.5. The thickness of SiO<sub>2</sub> of this thing (nm) and relation with a reflection factor (%) were investigated, and it was shown in drawing 4 E as a graph. Next, using the base material which carried out in this way and was obtained, the same actuation as an example 1 was performed, and the photoresist pattern of 0.18-micrometer Rhine and a tooth space was obtained. When the obtained photoresist pattern was observed by SEM (scanning electron microscope), variation was accepted in the pattern dimension. Moreover, distortion was accepted under the effect of a standing wave also about the configuration of a pattern side face.

[Translation done.]

**FINE PATTERN FORMING METHOD AND PHOTSENSITIVE SUBSTRATE USED FOR THE SAME**

**Patent number:** JP2001005186  
**Publication date:** 2001-01-12  
**Inventor:** IGUCHI ETSUKO; WAKIYA KAZUMASA  
**Applicant:** TOKYO OHKA KOGYO CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** G03F7/11; C09D5/00; C09D7/12; H01L21/027  
- **European:**  
**Application number:** JP19990175988 19990622  
**Priority number(s):** JP19990175988 19990622

**Abstract of JP2001005186**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a photosensitive substrate which is adjusted so as to obtain a product having uniform quality even if an unevenness is caused in the intrasurface reflectance of a substrate when a fine pattern is formed using the photosensitive substrate obtained by disposing a photoresist layer on the substrate by way of an organic antireflection layer. **SOLUTION:** When a solution containing a highly light absorbing compound and a nitrogen-containing crosslinkable compound in an organic solvent is applied on a substrate and dried to dispose an organic antireflection layer and a photoresist layer is laminated on the antireflection layer and subjected to image forming exposure and development to form a fine pattern, the refractive index and absorbency coefficient of the organic antireflection layer are adjusted to 1.7-2.1 and >0.6 to 1.0, respectively, by selecting the kind and content of the highly light absorbing compound in the solution.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-5186

(P2001-5186A)

(43) 公開日 平成13年1月12日 (2001.1.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)	
G 0 3 F 7/11	5 0 3	G 0 3 F 7/11	5 0 3	2 H 0 2 5
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	M	4 J 0 3 8
			7/12	Z 5 F 0 4 6
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 4	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-175988

(22) 出願日 平成11年6月22日 (1999.6.22)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 井口 悦子

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(72) 発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細パターン形成方法及びそれに用いる感光性基材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 基板上に有機反射防止層を介してホトレジスト層を設けた感光性基材を用いて微細パターンを形成する際に、基板の面内の反射率にバラツキを生じて品質の一定した製品が得られるように調整された感光性基材を提供する。

【解決手段】 基板上に、高吸光性化合物及び含窒素架橋性化合物を含む有機溶剤溶液を塗布し、乾燥して有機反射防止層を設けたのち、その上にホトレジスト層を積層し、次いで画像形成露光及び現像処理を施すことにより微細パターンを形成させる際に、前記有機溶剤溶液中の高吸光性化合物の種類及びその含有量を選択することにより有機反射防止層の屈折率を1.7以上2.1以下の範囲に、かつ吸光係数を0.6よりも大きく1.0以下の範囲に調整する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、高吸光性化合物及び含窒素架橋性化合物を含む有機溶剤溶液を塗布し、乾燥して有機反射防止層を設けたのち、その上にホトレジスト層を積層し、次いで画像形成露光及び現像処理を施すことにより微細パターンを形成させる方法において、前記有機溶剤溶液中の高吸光性化合物の種類及びその含有量を選択することにより有機反射防止層の屈折率を1.7以上2.1以下の範囲に、かつ吸光係数を0.6よりも大きく1.0以下の範囲に調整することを特徴とする微細パターン形成方法。

【請求項2】 高吸光性化合物がジフェニルスルホン系化合物及びアントラセン系化合物の中から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の微細パターン形成方法。

【請求項3】 基板上に、高吸光性化合物と含窒素架橋性化合物を含む有機反射防止層及びその上に設けたホトレジスト層を積層してなり、有機反射防止層が高吸光性化合物の種類及び含有量の選択により、屈折率が1.7以上2.1以下の範囲に、かつ吸光係数が0.6よりも大きく1.0以下の範囲に調整されていることを特徴とする感光性基材。

【請求項4】 高吸光性化合物がジフェニルスルホン系化合物及びアントラセン系化合物の中から選ばれた少なくとも1種である請求項3記載の感光性基材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細パターン形成方法及びそれに用いる感光性基材、さらに詳しくいえば、反射防止層の下地として、厚さが異なる基板を用いても全体として安定した光学特性を与える感光性基材を用いた微細パターン形成方法及びその感光性基材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、IC、LSI及び液晶表示素子の微細化、多層化に伴って、リソグラフィー技術による微細パターンの形成の際、露光活性線による定在波の影響が大きな障害となってきた。このため、基板とホトレジスト層との間に有機系反射防止膜を介在させ、定在波の影響を抑制することが行われているが、最近ではホトレジスト層の薄膜化に対応して、反射防止膜の薄膜化への要求が高まってきている。これまで、反射防止膜の形成方法としては、基板表面に蒸着により非晶質炭素皮膜を主体とする反射防止膜を形成させる方法（特開平11-8248号公報）や、有機系反射防止膜を形成する際に紫外線を照射して反射防止膜の光学特性を調整する方法（特開平8-37140号公報）が知られているが、これらの方法では、現在要求されている反射防止膜の薄膜化を行い、しかも定在波の完全な抑制を行うことは困難である。

【0003】他方、エキシマレーザリソグラフィを用いる半導体デバイスの製造に際し、光学定数の異なる複数の材料層が同一基板に共存する場合に、いずれの材料層上においても良好な解像度を得るために、 $\text{SiO}_2\text{N}_y$ 系無機反射防止膜の光学定数及び膜厚を調整して光学条件を最適化することも知られている（特開平8-17711号公報）。しかしながら、この方法を有機系反射防止膜を介して積層したホトレジスト膜に対してそのまま適用することはできない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、基板上に有機反射防止層を介してホトレジスト層を設けた感光性基材を用いて微細パターンを形成する際に、基板の面内の反射率にバラツキを生じて品質の一定した製品が得られるように調整された感光性基材を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ホトリソグラフィー法により微細パターンを製造するための感光性基材について種々研究を重ねた結果、基板上に有機反射防止層を介してホトレジスト層を設ける際に、有機反射防止層を高吸光性化合物及び含窒素架橋性化合物を含む有機溶剤溶液を用いて形成するとともに、上記吸光性化合物の種類及び含有量を選択して、有機反射防止層の屈折率及び吸光係数を特定の範囲に調整することにより、基板の面上の屈折率が変化しても、品質変化の小さい微細パターンが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0006】すなわち、本発明は、基板上に、高吸光性化合物及び含窒素架橋性化合物を含む有機溶剤溶液を塗布し、乾燥して有機反射防止層を設けたのち、その上にホトレジスト層を積層し、次いで画像形成露光及び現像処理を施すことにより微細パターンを形成させる方法において、前記有機溶剤溶液中の高吸光性化合物の種類及びその含有量を選択することにより有機反射防止層の屈折率を1.7以上2.1以下の範囲に、かつ吸光係数を0.6よりも大きく1.0以下の範囲に調整することを特徴とする微細パターン形成方法、及びこの方法に用いる感光性基材、すなわち基板上に、高吸光性化合物と含窒素架橋性化合物を含む有機反射防止層及びその上に設けたホトレジスト層を積層してなり、有機反射防止層が高吸光性化合物の種類及び含有量の選択により、屈折率が1.7以上2.1以下の範囲に、かつ吸光係数が0.6よりも大きく1.0以下の範囲に調整されていることを特徴とする感光性基材を提供するものである。

## 【0007】

【発明の実施の形態】本発明における基板及びホトレジストとしては、これまで微細パターン形成用として一般に用いられているものの中から任意に選んで使用することができる。すなわち、基板としてはケイ素を用いるこ

とができるし、ホトレジストとしては、ネガ型、ポジ型を問わず、アルカリ水溶液を用いて現像できるものであればどのようなレジストでも使用することができる。このようなレジストの例としては、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジストや、露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジストや、露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジストや、露光により酸を発生する化合物、架橋剤、アルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジストなどがあるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

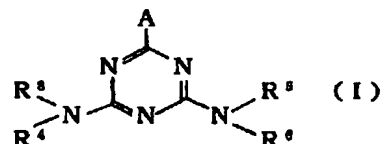
【0008】本発明方法においては、基板とホトレジスト層との間に設ける反射防止層を、高吸光性化合物及び含窒素架橋性化合物を含む有機溶剤溶液を用いて形成する必要がある。ここで用いられる高吸光性化合物は、一般に紫外線吸収剤として用いられているベンゾフェノン系化合物、ジフェニルスルホン系化合物、ジフェニルスルホキシド系化合物、アントラセン系化合物などのいずれでもよい。このような高吸光性化合物の例としては、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシ - 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、ビス (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3, 4 - ジヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3, 5 - ジヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3, 6 - ジヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3 - ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホンなどのジフェニルスルホン系化合物、ビス (2, 3 - ジヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (5 - クロロ - 2, 3 - ジヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (2, 4 - ジヒドロキシ - 6 - メチルフェニル) スルホキシド、ビス (5 - クロロ - 2, 4 - ジヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (2, 5 - ジヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (3, 4 - ジヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (3, 5 - ジヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (2, 3, 4 - トリヒドロキシ - 6 - メチルフェニル) スルホキシド、ビス (5 - クロロ - 2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス (2, 4, 6 - トリヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス

(5 - クロロ - 2, 4, 6 - トリヒドロキシフェニル) スルホキシドなどのジフェニルスルホキシド系化合物、1 - ヒドロキシアントラセン、9 - ヒドロキシアントラセン、1, 2 - ジヒドロキシアントラセン、1, 5 - ジヒドロキシアントラセン、9, 10 - ジヒドロキシアントラセン、1, 2, 3 - トリヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4 - テトラヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6 - ヘキサヒドロキシアントラセン、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 - オクタヒドロキシアントラセン、1 - ヒドロキシメチルアントラセン、9 - ヒドロキシメチルアントラセン、9 - ヒドロキシエチルアントラセン、9 - ヒドロキシヘキシルアントラセン、9 - ヒドロキシオクチルアントラセン、9, 10 - ジヒドロキシメチルアントラセン、9 - アントラセンカルボン酸などのアントラセン系化合物を挙げることができる。これらの中で特に好ましいのは、ジフェニルスルホン系化合物及びアントラセン系化合物である。これらの高吸光性化合物は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0009】また、含窒素架橋性化合物としては、加熱により自己同士、あるいは併用する高吸光性化合物との間で架橋を形成しうる官能基をもつもの、例えばヒドロキシアシル基又はアルコキシアシル基あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物を挙げることができる。このような化合物の例としては、アミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基あるいはその両方で置換されたメラミン、尿素、グアナミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などを挙げることができる。これらの含窒素化合物は、例えばメラミン、尿素、グアナミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などを沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらにメタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノールのような低級アルコールを反応させてアルコキシ化することにより容易に製造することができる。

【0010】これらの含窒素化合物の中では、特に一般式

【化1】



(式中のAは水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又は -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>はたがいに同じか異なったもので、それぞれ水素原子、メチロール基又はアルコキシメチル基を示すが、分子中に存在する4~6個のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ の中の少なくとも2個はメチロール基又はアルコキシメチル基である)で表わされる化合物が架橋反応性がよいので有利である。この一般式で表わされる化合物中のメラミン誘導体はメラミン環1個当り、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均3個以上6個未満有するものが好ましく、このようなメラミン誘導体としては、三和ケミカル社から市販されているMW-22、MW-24XなどのMWシリーズ、MS-11、MS-21などのMSシリーズ、MX-035、MX-750などのMXシリーズ及びSM-651、SM-652などのSMシリーズ、さらには三井サイアナミッド社から市販されているサイメルシリーズが好適に用いられる。また、グアナミン誘導体としては、三和ケミカル社から市販されているSB-201、SB-203などのSBシリーズ、BX-55H、BX-37などのBXシリーズ及びBL-60、さらには三井サイアナミッド社から市販されているサイメルシリーズ、マイコートシリーズが好適に用いられる。また、これらの化合物は二量体又は三量体として用いてもよい。本発明においては、前記含窒素架橋性化合物を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0011】本発明方法における有機反射防止層には、所望に応じバインダー樹脂を含有させることもできる。このようなバインダー樹脂としては、例えばポリアミド酸、ポリスルホン、ハロゲン化重合体、ポリアセタール、アセタール共重合体、 $\alpha$ -置換ビニル重合体、ポリアミン酸、ポリブテンスルホン酸、アクリル系樹脂などがあるが、特にアクリレート単位を少なくとも1個有するアクリル系樹脂が好ましい。このアクリル系樹脂としては、例えばグリシジルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートなどのアルキルアクリレート、4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニルフェニルアクリレート及び対応するメタクリレートなどを重合して得られる重合体が好ましい。このような重合体としては、例えばポリグリシジルアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリ[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニルフェニルアクリレート]、グリシジルアクリレートとメチルアクリレートとの共重合体及び対応するメタクリレート重合体又は共重合体などを挙げることができる。なお、これらの中で、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの重量比2:8ないし8:2、特に3:7ないし7:3の共重合体や、ポリ[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニルフェニルメタクリレート]が反射防止層上に形成するレジスト膜との間にインターミキシング層を発生しにくいという点で有利である。

【0012】本発明で用いる反射防止層形成材料には、上記した高吸光性化合物及び含窒素架橋性化合物やバインダー樹脂のほかに必要に応じて、相容性のある公知の

添加剤、例えば酢酸、シュウ酸、マレイン酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸と*p*-キシレンとの共重合体として市販されているSAX(商品名、三井東圧化学社製)などの有機酸を添加することができる。

【0013】反射防止層は、例えば上記した高吸光性化合物、含窒素架橋性化合物及び所望に応じ用いられるバインダー樹脂や各種添加剤を有機溶剤に溶解して溶液を調製し、基板上に塗布、乾燥することによって形成させることができる。この際の溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などが用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0014】また、この反射防止層形成用溶液には、塗布性の向上やストリーション防止のために、所望により界面活性剤を添加することもできる。このような界面活性剤としては、例えばサーフロンSC-103、SR-100(旭硝子社製)、EF-351(東北肥料社製)、フロラードFC-431、フロラードFC-135、フロラードFC-98、フロラードFC-430、フロラードFC-176(住友3M社製)などのフッ素系界面活性剤を挙げることができる。この場合の添加量としては反射防止層形成用溶液の固形分に対して、5000ppm未満、好ましくは2000ppm未満の範囲で選ぶのが好ましい。

【0015】本発明方法で用いる反射防止層形成用溶液における高吸光性化合物と含窒素架橋性化合物との使用割合は、基板の面上の屈折率や他の添加物の種類、含有量によって変わるが、通常、高吸光性化合物100重量部当り、含窒素架橋性化合物10~300重量部、特に20~200重量部の範囲で選ばれる。この反射防止層形成用溶液には、さらに硫黄含有酸残基をもつ無機酸又は有機酸を配合することができる。この中の硫黄含有酸残基をもつ無機酸としては、硫酸、亜硫酸、チオ硫酸などが挙げられるが、特に硫酸が好ましい。一方、硫黄含有酸残基をもつ有機酸としては、有機スルホン酸、有機

硫酸エステル、有機亜硫酸エステルなどが挙げられるが、特に有機スルホン酸、例えば、一般式  $R^7-X$  (I I)

(式中の $R^7$ は、置換基を有しない若しくは有する炭化水素基、 $X$ はスルホン酸基である)で表わされる化合物が好ましい。

【0016】上記一般式(I I)において、 $R^7$ の炭化水素基としては、炭素数1~20のものが好ましく、この炭化水素基は、飽和のものでも、不飽和のものでもよいし、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。また、置換基としては、例えばフッ素原子などのハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基などが挙げられ、これらの置換基は1個導入されていてもよいし、複数個導入されていてもよい。

【0017】 $R^7$ の炭化水素基は、芳香族炭化水素基、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基などでもよいが、これらの中で特にフェニル基が好ましい。また、これらの芳香族炭化水素基の芳香環には、炭素数1~20のアルキル基を1個又は複数個結合していてもよい。上記炭素数1~20の炭化水素基は飽和のものでも、不飽和のものでもよいし、また、直鎖状、枝分かれ状、環状のいずれであってもよい。そのほか、この芳香環は、フッ素原子などのハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基などの置換基の1個又は複数個で置換されていてもよい。このような有機スルホン酸としては、レジストパターン下部の形状改善効果の点から、特にノナフルオロブタンスルホン酸、メタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸又はそれらの混合物が好適である。

【0018】上記の無機酸や有機酸は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。その配合量は、使用する酸の種類により異なるが、前記架橋剤100重量部に対し、通常0.1~10重量部、好ましくは1~8重量部の範囲で選ばれる。

【0019】本発明方法においては、例えばシリコンウエーハのような基板上に、前記の反射防止層形成材料をスピナーなどの慣用的な塗布手段を用いて塗布し、乾燥させ、次いで150~300℃の範囲の温度で加熱することにより反射防止層を形成させる。

【0020】次に、このようにして形成された反射防止層を介して積層されるホトレジスト層として化学増幅型ホトレジストを用いる場合は、(A)フェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂及びその水酸基の一部を酸に対して不活性な置換基で保護してアルカリ不溶性とした樹脂の中から選ばれた少なくとも1種と、(B)酸発生剤と、(C)架橋性化合物とを含有するものを用いるのが好ましい。

【0021】前記(A)成分のフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂としては、例えば各種ノボラック樹

脂やポリヒドロキシスチレン系樹脂などを挙げることができる。該ノボラック樹脂としては、例えばフェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノールなどのフェノール系化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどのアルデヒド類とを酸性触媒の存在下に常法により縮合させて得られるものである。このノボラック樹脂は、重量平均分子量2000~30000のものが好ましく、この重量平均分子量が2000未満では残膜率が低下するとともに、レジストパターン形状が悪くなるし、また、30000を超えると解像性が劣化する。

【0022】一方、ポリヒドロキシスチレン系樹脂は、例えばヒドロキシスチレンの単独重合体やヒドロキシスチレンと他のスチレン系単量体との共重合体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸やメタクリル酸やそれらの誘導体との共重合体などである。ここで、他のスチレン系単量体としては、例えばスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロロスチレン及びこれらの混合物などが挙げられる。またアクリル酸やメタクリル酸の誘導体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸アミド、アクリロニトリル、これらに対応するメタクリル酸誘導体及びこれらの混合物などを挙げることができる。このポリヒドロキシスチレン系樹脂は、重量平均分子量1000~30000のものが好ましく、重量平均分子量が1000未満では残膜率が低下するとともに、レジストパターン形状が悪くなるし、30000を超えると解像性が劣化する。

【0023】また、水酸基の一部を酸に対して不活性な置換基で保護してアルカリ不溶性とした樹脂としては、例えば上記したノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレン系樹脂の水酸基の一部を酸に対して不活性な置換基で保護した樹脂を挙げることができる。

【0024】この酸に対して不活性な置換基とは、酸により変化しない置換基のことであり、このような置換基としては、例えば置換又は未置換のベンゼンスルホニル基、置換又は未置換のナフタレンスルホニル基、置換又は未置換のベンゼンカルボニル基、置換又は未置換のナフタレンカルボニル基などが挙げられる。置換又は未置換のベンゼンスルホニル基の例としては、ベンゼンスルホニル基、クロロベンゼンスルホニル基、メチルベンゼンスルホニル基、エチルベンゼンスルホニル基、プロピルベンゼンスルホニル基、メトキシベンゼンスルホニル基、エトキシベンゼンスルホニル基、プロポキシベンゼンスルホニル基、アセトアミノベンゼンスルホニル基な

どがあり、置換又は未置換のナフタレンスルホニル基の例としては、ナフタレンスルホニル基、クロロナフタレンスルホニル基、メチルナフタレンスルホニル基、エチルナフタレンスルホニル基、プロピルナフタレンスルホニル基、メトキシナフタレンスルホニル基、エトキシナフタレンスルホニル基、プロボキシナフタレンスルホニル基、アセトアミノナフタレンスルホニル基などがある。また、置換又は未置換のベンゼンカルボニル基及び置換又は未置換のナフタレンカルボニル基の例としては、前記置換基中のスルホニル基をカルボニル基に置き換えたものなどがある。

【0025】これらの酸に対して不活性な置換基による置換率は、アルカリ可溶性樹脂の水酸基に対し、0.01～1モル%の範囲、特に0.08～0.15モル%の範囲が好ましい。

【0026】前記(A)成分のフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂の中では、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、特にポリヒドロキシスチレン及びp-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体が好ましい。また、水酸基の一部を酸に対して不活性な置換基で保護してアルカリ不溶性とした樹脂としては、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部をアセトアミノベンゼンスルホニル基で置換したものが感度及び解像性に優れるので有利である。これらの樹脂成分は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、(B)成分の酸発生剤としては、化学増幅型レジスト組成物に慣用されている活性線の照射により酸を発生する化合物の中から任意に選んで用いることができる。

【0027】一方、(C)成分の架橋性化合物としては、従来化学増幅型のネガ型レジストに架橋性化合物として慣用されているものの中から任意に選ぶことができる。このような架橋性化合物としては、ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するアミノ樹脂、例えばメラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミド-ホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素-ホルムアルデヒド樹脂などを挙げることができる。これらは、例えばメラミン、尿素、グアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などから、これらを沸騰水中でホルマリンと反応させてメチロール化あるいはこれにさらに低級アルコールを反応させてアルコキシル化することにより容易に得られるが、市販品としてニカラックMx-750、ニカラックMx-290、ニカラックMx-30(いずれも三和ケミカル社製)などが入手することができる。

【0028】また、1, 3, 5-トリス(メトキシメトキシ)ベンゼン、1, 2, 4-トリス(イソプロボキシメトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(sec-ブトキシメトキシ)ベンゼンなどのアルコキシル基を有するベンゼン化合物、2, 6-ジヒドロキシメチル-p-クレゾ

ール、2, 6-ジヒドロキシメチル-p-tert-ブチルフェノールなどのヒドロキシル基又はアルコキシル基を含有するフェノール化合物なども用いることができる。これらの架橋性化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】ネガ型レジスト層における各成分の配合割合については、(A)成分の樹脂と(C)成分の架橋性化合物は、重量比100:3ないし100:70の割合で配合するのが好ましい。架橋性化合物の量がこの範囲より少ないと感度が不十分になるおそれがあるし、またこの範囲より多くなると均一なレジスト層が形成されにくい上、現像性も低下して、良好なレジストパターンが得られにくくなる。感度、均一なレジスト層の形成及び現像性などの面から、(A)成分と(C)成分の特に好ましい配合割合は、重量比100:5ないし100:50の範囲で選ばれる。

【0030】また、(B)成分の酸発生剤は、前記(A)成分と(C)成分との合計重量に対して、0.1～30重量%の割合で配合するのが好ましい。(B)成分の量がこの範囲を逸脱すると像が形成されにくい上、現像性も低下し、良好なレジストパターンが得られにくくなる。像形成性及び現像性などの面から、この(B)成分の特に好ましい配合量は、(A)成分と(C)成分との合計重量に対して、1～20重量%の範囲で選ばれる。

【0031】本発明方法において、所定の反射防止層上にホトレジスト層を積層するには、例えば前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分を溶剤に溶解して、ネガ型レジスト層形成用溶液を調製し、これを反射防止層上に、スピンナー、ドクターナイフなどの慣用的な塗布手段を用いて塗布し、乾燥することで形成させるのが好ましい。前記ネガ型レジスト層形成用溶液の調製に用いられる溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1, 1, 1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0032】また、このネガ型レジスト層形成用溶液には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジ

スト層の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0033】本発明方法においては、このようにして得られる感光性基材の有機反射防止層の屈折率が1.7以上2.1以下の範囲内に、また吸光係数が0.6よりも大きく1.0以下の範囲内になるように高吸光性化合物の種類及び含有量を調整することが必要である。この場合、一般に屈折率の低い高吸光性化合物を用いる場合、含窒素架橋性化合物としては、重量平均重合度の低いものを用いる必要がある。また、屈折率の高い高吸光性化合物を用いる場合、含窒素架橋性化合物の重量平均重合度は特に限定されない。

【0034】通常、感光性基材の吸光係数は、基板の厚さによっても影響されるが、有機反射防止層の屈折率が1.7以上2.1以下の範囲内においては、基板の厚さが変わっても、ほとんど同じ傾向を示す。例えば、一般に半導体デバイスや液晶表示素子の製造に際し、リソグラフィ技術を利用して微細パターンを形成させる場合、反射防止層の下地としては、図1に示すように金属配線層を担持した支持体上にCVD法により $\text{SiO}_2$ 層を形成し、CMP法により表面を平坦化した基板が用いられている。ところで、この際、蒸着される $\text{SiO}_2$ 層の厚さにより、その表面の反射率は変動するが、この反射率の最大値( $R_{\text{max}}$ )と最小値( $R_{\text{min}}$ )の差を $\Delta R$ としたとき、この $\Delta R$ が小さいほど変動が小さいので、パターン寸法のバラツキを制御するには、 $\Delta R$ をできるだけ小さくするのが望ましい。なお、上記の基体表面の反射率の変動は、形成される金属、酸化膜又は半導体膜などの種類の相違によっても生じる。そして、本発明においては、例えば図1と同様の基体を使用した場合、有機反射防止層の屈折率が1.7以上2.1以下の範囲内にあるとき、吸光係数を0.6よりも大きく1.0以下にすることにより $\Delta R$ を4%以下に制御することができる。

【0035】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0036】参考例1

基板として種々の厚さの $\text{SiO}_2$ を用い、その上に厚さが80nmで屈折率( $n$ )が1.8と一定で、かつ異なる吸光係数( $k$ )、すなわち0.4、0.5、0.6、0.7及び0.8をもつ5種類の有機反射防止層を設けた基材について、基板の厚さ(nm)とその面上の反射率(%)との関係を調べた。その結果をグラフとして図2に示す。この図から明らかなように、基板上に有機反射防止層を設けた基材において、有機反射防止層の厚さ及び屈折率( $n$ )が一定であれば、吸光係数( $k$ )が異なっても、基板厚さとその面上の反射率との相対的な関係は変わらない。

【0037】参考例2

参考例1における有機反射防止層の代りに、屈折率( $n$ )が2.0のものを用いる以外は、すべて参考例1と同様にして、基板の厚さ(nm)とその面上の反射率(%)との関係を調べ、その結果をグラフとして図3に示す。この図から明らかなように、有機反射防止層の屈折率が2.0のものにおいても、異なる吸光係数( $k$ )についての基板厚さとその面上の反射率との相対的な関係は変わらない。

【0038】実施例1

含窒素架橋性化合物SB-201(三和ケミカル社製、重量平均重合度1.28)10gと、高吸光性化合物アントラセンカルボン酸10gと、フッ素系界面活性剤フロラードFC-430(住友3M社製)0.01gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル中に溶解し、固形分濃度5重量%の溶液を調製した。このものを異なった厚さをもつ $\text{SiO}_2$ 基板上に、スピンナー(3000rpm)を用いて塗布し、180℃で90秒間加熱することにより、厚さ80nmの反射防止層を形成させた。この有機反射防止層の屈折率は1.8、吸光係数は0.7であった。このものの $\text{SiO}_2$ の厚さ(nm)と反射率(%)との関係を調べ、グラフとして図4Aに示した。次に、この基材に対して、化学増幅型ポジ型ホトレジストDP-308[東京応化工業(株)製]を塗布し、90℃で90秒間加熱処理を行い、ホトレジスト層を形成し、マスクパターンを介して縮小投影露光装置ニコンNSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて露光した後、ホットプレート上で110℃において90秒間加熱処理を行った。次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により現像処理し、純水で洗浄することで0.18 $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのホトレジストパターンを得た。得られたホトレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、そのパターン寸法は0.18 $\mu\text{m}$ の均一なパターンであった。また、パターン側面の形状も良好であった。

【0039】実施例2

基板として $\text{SiO}_2$ の代りに、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ を用いた以外は、実施例1と同様にして、この基板上に有機反射防止層を形成させた。この有機反射防止層の屈折率は1.8、吸光係数は0.7であった。このものの $\text{Si}_3\text{N}_4$ の厚さ(nm)と反射率(%)との関係を調べ、グラフとして図4Bに示した。次に、実施例1と同様の操作で0.18 $\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのホトレジストパターンを得た。得られたホトレジストパターンも実施例1と同様に、パターン寸法が均一であり、パターン側面の形状も良好であった。

【0040】比較例1

含窒素架橋性化合物サイメル1125-80(三井サイアナミッド社製、重量平均重合度3.00)10gと、高吸光性化合物4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホ

ン10gとフッ素系界面活性剤フロラードFC-430(住友3M社製)0.01gとを、プロピレングリコールモノメチルエーテル中に溶解し、固形分濃度4重量%の溶液を調製した。このものを異なった厚さをもつSiO<sub>2</sub>基板上に、スピナー(3000rpm)を用いて塗布し、180℃で90秒間加熱することにより、厚さ80nmの有機反射防止層を形成させた。この有機反射防止層の屈折率は1.8、吸光係数は0.4であった。このもののSiO<sub>2</sub>の厚さ(nm)と反射率(%)との関係を調べ、グラフとして図4Cに示した。このようにして得た基材に対して、化学増幅型ポジ型ホトレジストDP-308[東京応化工業(株)製]を塗布し、90℃で90秒間加熱処理を行い、ホトレジスト層を形成した。次に、このホトレジスト層にマスクパターンを介し、縮小投影露光装置ニコンNSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて露光した後、ホットプレート上で110℃で90秒間加熱処理を行った。次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により現像処理し、純水で洗浄することにより0.18μmラインアンドスペースのホトレジストパターンを得た。得られたホトレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、パターン寸法にバラツキがみられた。また、パターン側面の形状も定在波の影響で歪みが認められた。

#### 【0041】比較例2

高吸光性化合物として4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホンの代りに、同量のアントラセンカルボン酸を用いたこと以外は、比較例1と同様にしてSiO<sub>2</sub>基板上に、厚さ80nmの有機反射防止層を形成させた。このものの屈折率は1.45、吸光係数は0.7であった。このもののSiO<sub>2</sub>基板の厚さ(nm)と反射率(%)との関係を調べ、グラフとして図4Dに示した。このようにして得た基材に対し、化学増幅型ポジ型ホトレジストDP-308[東京応化工業(株)製]を塗布し、90℃で90秒間加熱処理を行い、ホトレジスト層を形成した。次に、このホトレジスト層にマスクパターンを介し、縮小投影露光装置ニコンNSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて露光した後、ホットプレート上で110℃で90秒間加熱処理を行った。次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により現像処理し、純水で洗浄することにより、0.18μmラインアンドスペースのホトレジストパターンを得た。得られたホトレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、パターン寸法にバラツキがみられた。また、パターン側面の形状も定在波の影響で歪みが認められた。

#### 【0042】比較例3

含窒素架橋性化合物SB201(三和ケミカル社製、重量平均重合度1.28)8gと、高吸光性化合物アントラセンカルボン酸2gと、フッ素系界面活性剤フロラードFC-430(住友3M社製)0.01gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル中に溶解し、固形分濃度5重量%の溶液を調製した。このものを異なった厚さをもつSiO<sub>2</sub>基板上に、スピナー(3000rpm)を用いて塗布し、180℃で90秒間加熱することにより、厚さ80nmの反射防止層を形成させた。この有機反射防止層の屈折率は1.9、吸光係数は0.5であった。このもののSiO<sub>2</sub>の厚さ(nm)と反射率(%)との関係を調べ、グラフとして図4Eに示した。次に、このようにして得た基材を用い、実施例1と同様の操作を施して、0.18μmラインアンドスペースのホトレジストパターンを得た。得られたホトレジストパターンをSEM(走査型電子顕微鏡)により観察したところ、パターン寸法にバラツキが認められた。また、パターン側面の形状についても定在波の影響で歪みが認められた。

【0043】図4より、有機反射防止層の屈折率 $n$ が1.7以上2.1以下の範囲にあり、かつ吸光係数 $k$ が0.6よりも大きく1.0以下の範囲にある場合には、基板表面における反射率の最大値( $R_{\max}$ )と最小値( $R_{\min}$ )の差 $\Delta R$ が4%以下であり、変動が少ないことが分かる。

#### 【0044】

【発明の効果】本発明によれば、有機反射防止層を介して、ホトレジスト層を設けた感光性基材において、有機反射防止層の下地を構成する基板の厚さが異なっても、その面上の反射率の変動が少なく、最終的に品質が一定し、優れた性質の微細パターンを与えるものが得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 反射防止層の下地の構造の1例を示す断面図。

【図2】 参考例1において、得られた試料についての基板の厚さと、その面上の反射率との関係を示すグラフ。

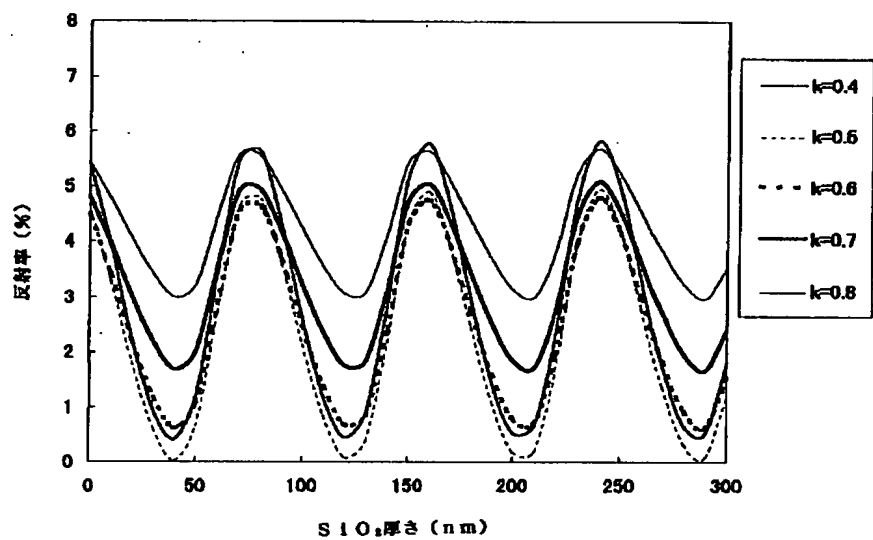
【図3】 参考例2において、得られた試料についての基板の厚さと、その面上の反射率との関係を示すグラフ。

【図4】 実施例1、2及び比較例1〜3において、得られた試料についての基板の厚さと反射率との関係を示すグラフ。

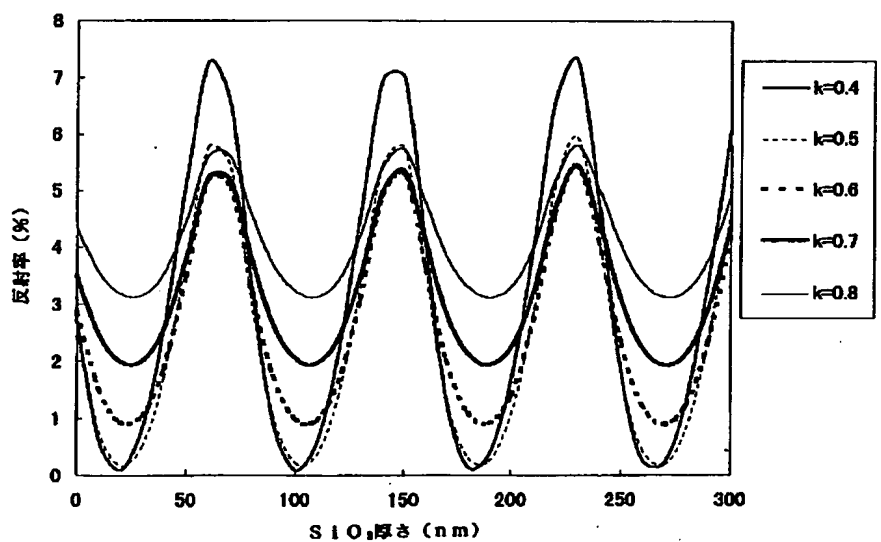
【図1】



【図2】

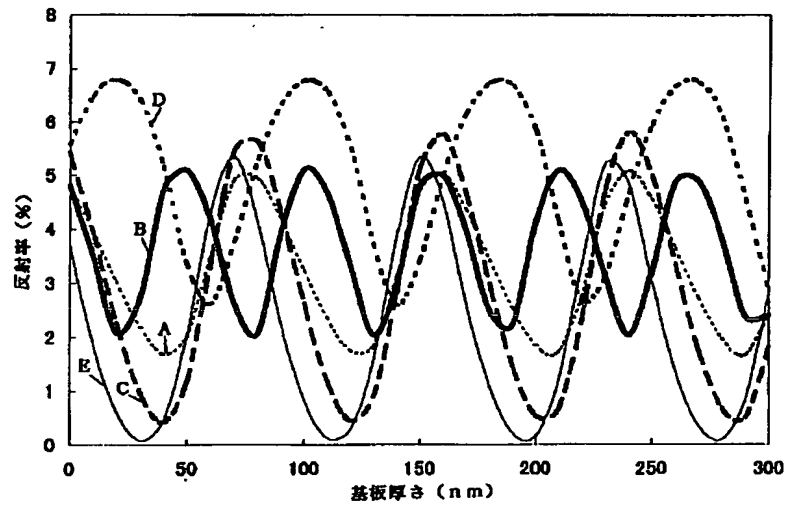


【図3】





【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA03 AB16 AC01 AD01  
AD03 CC02 CC17 DA34  
4J038 CC091 CE061 CG001 CL001  
DA061 DA132 DA142 DA162  
DA172 DH001 DJ011 DK011  
JA15 JA33 JB12 JB15 JB24  
JB36 JC11 JC12 KA03 NA18  
NA19 PB08 PB09 PC03  
5F046 PA07 PA09 PA12